

jp08003088/pn

L2 ANSWER 1 OF 1 JAPIO COPYRIGHT 2003 JPO  
ACCESSION NUMBER: 1996-003088 JAPIO  
TITLE: STABILIZER FOR PREVENTING DISCOLORATION OF BISPHENOL A  
AND ITS USE  
INVENTOR: SAKATANI TAKASHI; TAKEDA MIYUKI  
PATENT ASSIGNEE(S): MITSUBISHI CHEM CORP  
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	ERA	MAIN IPC
-----				
***JP 08003088***	A	19960109	Heisei	C07C039-16

APPLICATION INFORMATION

STN FORMAT: JP 1994-135906 19940617  
ORIGINAL: JP06135906 Heisei  
PRIORITY APPLN. INFO.: JP 1994-135906 19940617  
SOURCE: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined  
Applications, Vol. 1996  
INT. PATENT CLASSIF.:  
MAIN: C07C039-16  
SECONDARY: C07C037-88  
ADDITIONAL: C07C239-08

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a stabilizer consisting of a hydroxylamine, capable of giving high-purity bisphenol A which is low in discoloration, excellent in hue and suitable for optical use.

CONSTITUTION: This stabilizer consists of a hydroxylamine (salt) of the formula (R<SP>1</SP> and R<SP>2</SP> are each H or an alkyl) (pref. N,N-diethylhydroxylamine). It is preferable that the amount of this stabilizer to be used be 5-100wt.ppm based on bisphenol A, and this stabilizer be added to the crystal of bisphenol A-phenol adduct or a mixture of the adduct with phenol during bisphenol A production process.

COPYRIGHT: (C) 1996, JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-3088

(43)公開日 平成8年(1996)1月9日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 39/16		9155-4H		
37/88				
// C 0 7 C 239/08		9547-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平6-135906

(22)出願日 平成6年(1994)6月17日

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 酒谷 高司

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

(72)発明者 竹田 深雪

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

(74)代理人 弁理士 山本 隆也

(54)【発明の名称】 ビスフェノールAの着色防止用安定化剤及びその利用

(57)【要約】

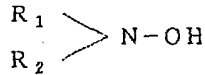
【構成】 ヒドロキシシルアミン及びその塩から選ばれる化合物からなるビスフェノールAの着色防止用安定化剤、及び、ビスフェノールA中に上記化合物を含んでなる着色防止安定化組成物、並びに、ビスフェノールAの製造工程中、ビスフェノールAとフェノールとの付加物結晶又は該付加物結晶とフェノールとの混合物に上記化合物を添加することを特徴とする、高純度でかつ色相に優れたビスフェノールAの製造方法。

【効果】 ヒドロキシシルアミン及びその塩から選ばれる化合物を含むビスフェノールAは加熱着色に対する安定性に優れるので、ビスフェノールAの製造工程中、ビスフェノールAとフェノールとの付加物結晶又は該付加物結晶とフェノールとの混合物に上記化合物を添加することにより、高純度でかつ色相に優れたビスフェノールAを得ることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 次式で示されるヒドロキシルアミン及びその塩から選ばれる化合物からなるビスフェノールAの着色防止用安定化剤

## 【化1】



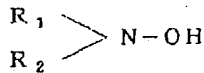
(式中R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、水素又はアルキル基を示す。)

【請求項2】 N、N-ジアルキルヒドロキシルアミン及びその塩から選ばれる化合物からなる請求項1に記載の安定化剤。

【請求項3】 N、N-ジエチルヒドロキシルアミン及びその塩から選ばれる化合物からなる請求項2に記載の安定化剤。

【請求項4】 ビスフェノールAと次式で示されるヒドロキシルアミン及びその塩から選ばれる化合物とを含んでなる着色防止安定化組成物

## 【化2】



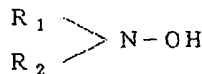
(式中R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、水素又はアルキル基を示す。)

【請求項5】 ヒドロキシルアミン及びその塩から選ばれる化合物の量がビスフェノールAに対し5～100wt・ppmである請求項4に記載の組成物。

【請求項6】 ビスフェノールAがフェノールとの付加物結晶をなしている請求項4に記載の組成物。

【請求項7】 ビスフェノールAの製造工程中、ビスフェノールAとフェノールとの付加物結晶又は該付加物結晶とフェノールとの混合物に次式で示されるヒドロキシルアミン及びその塩から選ばれる化合物を添加することを特徴とするビスフェノールAの製造方法。

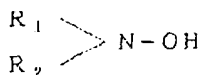
## 【化3】



(式中R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、水素又はアルキル基を示す。)

【請求項8】 ビスフェノールAとフェノールとの付加物結晶及び該付加物結晶とフェノールとの混合物に次式で示されるヒドロキシルアミン及びその塩から選ばれる化合物を添加し、加熱してフェノールを蒸発除去させることを特徴とするビスフェノールAの製造方法。

## 【化4】



(式中R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、水素又はアルキル基を示す。)

【請求項9】 フェノールの蒸発除去が、減圧下、温度130～200℃においてなされる請求項8に記載の方

法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ビスフェノールAの着色防止用安定化剤及びその利用法に関する。詳しくは、着色の少ない高品位のビスフェノールAの製造に適した安定化剤及びそれを用いた安定化ビスフェノールA組成物、並びに、ビスフェノールAとフェノールとの付加物結晶からフェノールを蒸発除去させて高純度で色相に優れかつ着色の少ないビスフェノールAを得る方法に関する。

【0002】ビスフェノールAは、ポリカーボネート樹脂やエポキシ樹脂の原料であり、近年、特に光学用途に適した高純度で色相のすぐれたビスフェノールAの需要が増加している。

## 【0003】

【従来の技術】ビスフェノールA(2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン;以下「BPA」と記すことがある。)が、過剰のフェノールとアセトンを酸性触媒の存在下に反応させることにより製造されることは知られている。また、この反応生成物からビスフェノールAを分離回収するために、反応生成物を冷却してビスフェノールAとフェノールとの付加物結晶(以下「アダクト」と記すことがある。)を析出させ、得られたアダクトからフェノールを除去して(以下「脱フェノール」と記すことがある。)BPAを製造することも知られている。

【0004】このようなBPAの製造方法において、製品として得られるビスフェノールAの純度及び色相は、アダクトの純度及び色相、更に脱フェノール過程におけるフェノール除去率及び除去方法にも依存する。高純度で色相のすぐれたビスフェノールAの製法として、例えば、アダクトに付着する不純物を液体フェノールにより洗浄する方法(特開平1-146839号公報)が知られているが、アダクト表面に付着した晶析母液がフェノールと完全に置換されない場合には、微量不純物が残存し、品質的に不十分となり、色相悪化の原因となる。また、脱フェノール過程として、蒸留、抽出、水蒸気ストリップング等(例えば、特公昭52-42790号公報等)が知られているが、これらの方法では、アダクトの溶融温度以上で処理するため、処理時に着色原因物質が生成し、製品ビスフェノールAの色相悪化につながるとい問題がある。

【0005】そこで、各種添加剤を用いてアダクトに残存した微量不純物による着色を防止して蒸発により脱フェノールを行う方法として、例えば、乳酸、リンゴ酸、又はグリセリン酸を添加する方法(特開平2-231441号公報)や、脂肪酸カルボン酸又はその塩を添加する方法(特開平5-51338号、特開平5-51339号公報)が知られている。しかし、これらの方法にお

いても、ビスフェノールAの色相改善の効果は未だ充分ではなかった。

#### 【0006】

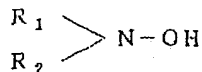
【発明が解決しようとする課題】本発明は、ビスフェノールAの着色防止用安定化剤、特に、脱フェノール工程において製品ビスフェノールAの色相悪化を抑えて、高純度で色相にすぐれかつ着色の少ないビスフェノールAを製造することのできる安定化剤、及び、該安定化剤を用いた高純度でかつ色相に優れたビスフェノールAの製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、次式で示されるヒドロキシルアミン及びその塩から選ばれる化合物からなるビスフェノールAの着色防止用安定化剤

#### 【0008】

#### 【化5】



【0009】(式中 $R^1$ 及び $R^2$ は、水素又はアルキル基を示す。)

及び、ビスフェノールA中に上記化合物を含んでなる着色防止安定化組成物、並びに、ビスフェノールAの製造工程中、ビスフェノールAとフェノールとの付加物結晶又は該付加物結晶とフェノールとの混合物に上記化合物を添加することを特徴とする、高純度でかつ色相に優れたビスフェノールAの製造方法を提供するものである。

【0010】上記一般式で示されるヒドロキシルアミン類としては、例えば、 $R_1 = R_2 =$ 水素のヒドロキシルアミン、 $R_1$ 又は $R_2$ の一方が水素の、N-メチルヒドロキシルアミン、N-エチルヒドロキシルアミン、N-tert-ブチルヒドロキシルアミン、N-シクロヘキシルヒドロキシルアミン等、 $R_1$ 、 $R_2$ が共にアルキル基の、N、N-ジメチルヒドロキシルアミン、N、N-ジエチルヒドロキシルアミン、N、N-ジプロピルヒドロキシルアミン、N、N-ジtert-ブチルヒドロキシルアミン、およびN-メチル、N-エチルヒドロキシルアミン等が挙げられる。その中で、ジアルキルヒドロキシルアミン、特に、アルキル基の炭素数6以下のジアルキルヒドロキシルアミンが好ましく、炭素数3以下のN、N-ジエチルヒドロキシルアミン、N、N-ジプロピルヒドロキシルアミン、N-メチル、N-エチルヒドロキシルアミンがより好ましく、N、N-ジエチルヒドロキシルアミンが特に好ましい。

【0011】ヒドロキシルアミン塩としては、例えば、リン酸塩、スルファミン塩等の無機酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、マレイン酸塩、フマル酸塩、スルホサリチル酸塩、サリチル酸塩等の有機酸塩が挙げられるが、特にシュウ酸塩、マレイン酸塩が好ましい。

【0012】上記化合物は、その一種を単独で用いて、

よく、又、併用して用いることもできる。その使用量は、通常、ビスフェノールAに対し、5wt・ppm～100wt・ppm、好ましくは20～50wt・ppmである。添加量がこれより少ない場合には、ビスフェノールAの色相向上効果及び着色防止効果が少ない。

【0013】上記化合物の添加方法としては、そのまま、又は必要に応じて、水、又は、フェノール若しくはビスフェノールAの溶液として添加することができる。溶液として添加する場合、例えば、N、N-ジエチルヒドロキシルアミンは水溶液として入手される(例えば、85%水溶液)のが一般的であるが、これを更に水で希釈して用いることもできる。添加する溶液中のヒドロキシルアミン及びその塩から選ばれる化合物の濃度は、溶媒種、添加量等により、適宜、選ぶことができる。又、ビスフェノールAの製造工程において用いる場合等、フェノール、ビスフェノールAの溶液として添加することが好ましい場合がある。

【0014】本発明のビスフェノールAの着色防止用安定化剤は、ビスフェノールAの製造工程において得られるアダクトあるいは該アダクトとフェノールとの混合物に添加して用いることにより、高純度でかつ色相に優れたビスフェノールAを製造することができる。

【0015】ビスフェノールAとフェノールとの付加物結晶は、ビスフェノールAの製造工程において、例えば、過剰のフェノールとアセトンとを酸性触媒の存在下に反応させてビスフェノールAを含む反応生成物を得、必要に応じて軽沸物等を除去した後この反応生成物を冷却して、晶析・分離することによって得ることができる。得られる結晶すなわちアダクトの表面には不純物を含む晶析母液が微量付着していることがあるため、必要に応じて晶析段数を増加させたり、アダクト結晶を精製フェノールで洗浄処理することにより、ビスフェノールAの純度及び色相を向上させることができる。精製フェノールとしては、工業用フェノール、又は、リサイクルフェノールを強酸型イオン交換樹脂と接触させた後、蒸留処理して得られる精製フェノール(特開平5-39237号等)等を用いることができる。アダクトは溶融色15APHA以下であることが望ましく、精製フェノールの溶融色相が5APHA以下であればアダクトに付着していてもBPA色相を特に悪化させることはない。

【0016】アダクトは1モルのビスフェノールAに対し約1モルのフェノールが付加した結晶であり、一般に、長さ0.1～1.5mm、幅0.1～0.3mmの針状結晶である。濾別後のフェノール含有量は理論値約29重量%であるが、結晶表面への付着フェノール等によりフェノール含有量は増加するが、本発明の方法は、該付加物結晶とフェノールとの混合物にも適用できる。フェノール含有量は、一般に、29～50重量%である。

【0017】本発明の方法は、ビスフェノールAの製造

工程の中で、特に脱フェノール工程直前に添加すると、より大きな着色防止効果を発揮する。脱フェノール工程は、アダクトあるいは該アダクトとフェノールとの混合物を加熱してフェノールを蒸発除去させて製品ビスフェノールAを得る工程である。

【0018】上記化合物は、アダクトあるいは該アダクトとフェノールとの混合物を加熱溶解する際に添加することが望ましい。具体的にはアダクトあるいは該アダクトとフェノールとの混合物を、脱フェノール処理温度より15～20℃低い温度、例えば、温度115～180℃、好ましくは120～150℃に加熱溶解し、これにヒドロキシルアミン及びその塩から選ばれる化合物物を添加する。この時、溶解圧力は1～5atm、好ましくは1～2atmである。また溶解雰囲気は、できるだけ酸素濃度の低い雰囲気であることが好ましい。

【0019】また、アダクトあるいは該アダクトとフェノールとの混合物を加熱溶解する際に、前記した精製フェノール等を用いて希釈して溶解し、溶解時間を短縮して、熱による劣化を最小におさえる方法を採用することもできる。この場合、希釈するフェノールの量は、アダクト1重量部に対し0.1～0.4重量部の範囲が好ましい。

【0020】脱フェノール処理は、通常、130～200℃、好ましくは160～180℃で行う。また圧力は400トール以下、好ましくは10～200トールである。処理する際の雰囲気は、キノ系不純物の生成を最少限に抑えるために、できるだけ酸素濃度の低い雰囲気で行うことが好ましい。

#### 【0021】

【作用】本発明の方法による製品ビスフェノールAの着色防止の作用機構の詳細は不明であるが、晶析母液に含まれる不純物として2,4'-異性体の他、イソプロパニルフェノール、ダイアニン化合物、キノ系物質等があるが、中でもキノ系物質がBPA色相に関係が深いことから、ヒドロキシルアミン類が、文献（有機合成化学 第37巻第11号（1979））に記載されているように、還元剤として働き、着色原因であるキノ系物質を還元し、またその生成を抑制して、アダクトの着色を防止するものと考えられる。

#### 【0022】

【発明の効果】本発明によれば、新規なビスフェノールAの着色防止用安定化剤が提供され、該化合物を含むビスフェノールAは加熱着色に対する安定性に優れるので、ビスフェノールAの製造工程中、ビスフェノールAとフェノールとの付加物結晶又は該付加物結晶とフェノールとの混合物に上記化合物を添加することにより、高純度でかつ色相に優れたビスフェノールAを得ることができる。

#### 10 【0023】

【実施例】次に実施例により本発明を具体的に説明する。

#### 参考例

フェノール4700gとアセトン290gを強酸性イオン交換樹脂触媒の存在下で70℃にて2時間反応させて、ビスフェノールA、フェノール及び不純物を含む反応生成物を得た。この反応生成物を温度100℃、圧力10mmHgで減圧蒸留し、反応副生水、未反応アセトン及びフェノールの一部を除去した。得られた混合物を45℃に冷却して析出したアダクトを濾別し620gのアダクト結晶を得た。このアダクト結晶に精製フェノールを加え90℃に昇温溶解後45℃に冷却してアダクトを結晶化させ濾過により結晶を分離した。更に、得られたアダクトを精製フェノール200gでリンスして熱安定性試験用のアダクト370gを得た（フェノール含有量40wt%、溶解色相：APHA5）。

#### 【0024】実施例1～4

参考例で得たアダクトを表1に示す化合物を所定量添加し、温度175℃、空気雰囲気下で加熱して、その色相の変化を、APHA標準比色液を用いて目視により経時的に評価した。その結果を表1に示す。尚、試料は、それぞれ濃度0.1～2.5wt%の各添加剤の水溶液をアダクト50gに対し約0.2mlずつ添加して調整した。

#### 【0025】比較例1～5

無添加又は表1に示す化合物を用い実施例1と同様に熱安定性テストを実施した結果を表1に示す。

#### 【0026】

#### 【表1】

表 1

	添 加 剤	試験後のアダクト色相(APHA)	
		175℃ 1 h r	175℃ 2 h r
実施例 1	N,N-ジエチルロキシルアミン(50ppm)	5	5
実施例 2	N,N-ジエチルロキシルアミン(20ppm)	5	10
実施例 3	N,N-ジエチルロキシルアミンマレイン酸塩 (50ppm)	5	15
実施例 4	シュウ酸とロキシルアミン (100ppm)	5	15
比較例 1	シュウ酸 (50ppm)	10	15~20
比較例 2	マロン酸 (50ppm)	5	15
比較例 3	クエン酸 (50ppm)	5	15
比較例 4	酒石酸 (50ppm)	10	15~20
比較例 5	無添加	10~15	20~25